

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 033 161 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.09.2000 Patentblatt 2000/36

(51) Int Cl.7: **B01D 53/94, B01J 23/50,
F01N 3/08**

(21) Anmeldenummer: **99123380.0**

(22) Anmeldetag: **24.11.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **25.02.1999 DE 19908023**

(71) Anmelder: **DORNIER GmbH
88039 Friedrichshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schaeffner, Guido
88263 Horgenzell (DE)**
• **Andorf, Renato, Dr.
88090 Immenstaad (DE)**
• **Plog, Carsten, Dr.
88677 Markdorf (DE)**

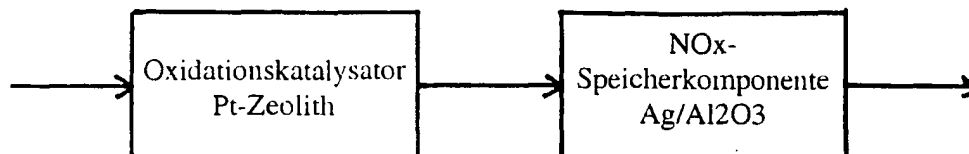
(74) Vertreter: **Meel, Thomas
Dornier GmbH
L H G
88039 Friedrichshafen (DE)**

(54) **Verfahren und Anordnung zur Speicherung von in einem Gas enthaltenen Stickstoffoxiden**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Speicherung von in einem Gas enthaltenen Stickoxiden, wobei die Stickoxide an einem Ag-haltigen Feststoff ge-

speichert werden. Gemäß der Erfindung wird dem Ag-haltigen Feststoff ein katalytisch wirkender Feststoff mit Oxidationseigenschaften vorgeschaltet.

Fig. 1



EP 1 033 161 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie ein Element zur Speicherung von in einem Gas enthaltenen Stickoxiden (NOx). Bei dem stickoxidhaltigen Gas handelt es sich insbesondere um das Abgas eines Verbrennungsmotors.

[0002] Weltweit beschäftigen sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit der Entwicklung von Katalysatoren zur Entstickung magermotorischer Abgase. Eine Entwicklungsrichtung, die derzeit sehr intensiv verfolgt wird, liegt in den sogenannten NOx-Speicherkatalysatoren / 1, 2/, die u.a. im Abgas magermix-betriebener Ottomotoren eingesetzt werden sollen. Die Stickoxide werden dabei im Magerbetrieb des Motors gespeichert und in fetten Betriebsphasen wieder freigesetzt und gleichzeitig an einem konventionellen Dreiwegekatalysator zu N₂ umgesetzt. Der Katalysator setzt sich entsprechend aus zwei Materialkomponenten, dem NOx-Speichermaterial und dem Dreiwegekatalysator, zusammen. Das NOx-Speichermaterial speichert die Stickoxide dabei als Nitrate. Als Feststoffkomponenten werden dazu Alkali- und Erdalkaliverbindungen eingesetzt.

[0003] Ein entscheidendes Problem, das den Einsatz des NOx-Speicherkatalysators derzeit nicht ermöglicht, ist die unzureichende Resistenz gegen schwefelhaltige Komponenten im Abgas und gegen hohe Temperaturen. Ein weiteres Problem besteht darin, daß dieser Katalysortyp aufgrund der für die Nitratspeicherung erforderlichen Oxidation des NO zu NO₂ erst oberhalb einer bestimmten Temperatur (ca. 200°C) einsetzbar ist. Im gesetzlich vorgeschriebenen Fahrttestzyklus kann daher der Niedertemperaturbereich (in Europa: Kaltstart und ECE) nicht abgedeckt werden.

[0004] Ag-haltige Materialien als NOx-Speicherkomponente in derartigen Speicherkatalysatoren wurden bereits als mögliche Alternative vorgeschlagen /3/. Die Fähigkeit Ag-haltiger Feststoffe, Stickoxide (NOx) lambda-abhängig speichern und wieder freisetzen zu können, wird in /3/ ebenfalls beschrieben.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur NOx-Speicherung zu schaffen, mit dem die NOx-Speicherkapazität Ag-haltiger Materialien in kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphären erhöht werden kann. Ein Element zur NOx-Speicherung ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

[0006] Die NOx-Beladungskapazität Ag-haltiger Materialien beeinflusst entscheidend die Leistungsfähigkeit des NOx-Speicherkatalysators, in denen diese Materialien als Komponente eingesetzt werden. Laboruntersuchungen zeigen, daß die Beladungskapazität und die Zeit bis zum Durchbruch der Stickoxide des Ag-haltigen Feststoffes vom Kohlenwasserstoffgehalt (Kohlenwasserstoff wird im folgenden auch mit HC abgekürzt) in der vorherrschenden Atmosphäre beeinflusst wird. Hohe Kohlenwasserstoffgehalte führen zu verminderten NOx-Beladungen und verkürzten Durchbruchzeiten. Höchste NOx-Beladung und längste Durchbruchzeiten

werden entsprechend nur in HC-freier Atmosphäre erzielt.

[0007] Erfindungsgemäß wird zur Erhöhung der NOx-Beladungskapazität und der NOx-Durchbruchzeit des Ag-haltigen Materials in HC-haltigen Atmosphären dieses mit einem katalytisch wirkenden Feststoff mit Oxidationseigenschaften (im folgenden auch Oxidationskatalysator genannt) kombiniert. Dabei wird dem Ag-haltigen Feststoff (im folgenden auch NOx-Speicherkomponente genannt) ein katalytisch wirkender Feststoff mit Oxidationseigenschaften vorgeschaltet. Der Ausdruck 'vorgeschaltet' ist dabei in zeitlichem Sinn zu verstehen, d.h. das NOx-haltige Gas wird zuerst an den Katalysator mit Oxidationseigenschaften geführt und erst danach an den Ag-haltigen Feststoff.

[0008] Der Oxidationskatalysator bewirkt die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser, so daß das Gas nach Passieren des Oxidationskatalysators im wesentlichen HC-frei ist.

[0009] Am Oxidationskatalysator erfolgt neben der Kohlenwasserstoffverbrennung zusätzlich eine Oxidation von NO zu NO₂. Da NO₂ besser als NO am Ag-haltigen Material gespeichert werden kann, führt dieses zu einer zusätzlichen Erhöhung der Beladungskapazität und der NOx-Durchbruchzeit. Somit kann auch in Gasen, die keinen oder nur einen sehr geringen HC-Anteil aufweisen, eine merkliche Erhöhung von Beladungskapazität und der NOx-Durchbruchzeit erreicht werden.

[0010] Oxidationskatalysator und NOx-Speicherkomponente können als räumlich separierte Elemente ausgebildet sein, die seriell im Abgasstrom angeordnet werden. Alternativ dazu können beide Komponenten in Schichten übereinander auf einem Träger angeordnet sein. Die untere Schicht bildet dabei die NOx-Speicherkomponente, die obere Schicht der Oxidationskatalysator.

[0011] Im Falle der räumlich separierten Anordnung ist das den Oxidationskatalysator verlassende Gas HC-frei, wodurch nach dem zuvor beschriebenen Effekt höhere NOx-Beladungen am Ag-haltigen Feststoff erzielt werden. Im Falle der Schichtanordnung beider Feststoffe diffundiert das Reaktionsgas durch die den Oxidationskatalysator enthaltende Schicht, in der die Kohlenwasserstoffe verbrannt werden. Das HC-freie Gas tritt dann in die Schicht aus Ag-haltigem Feststoff ein, in der die Speicherung der Stickoxide erfolgt.

[0012] Der Ag-haltige Feststoff kann insbesondere elementares Ag, Ag₂O, Ag₂CO₃, AgOH, Ag₂SO₄ oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen enthalten.

[0013] Der katalytisch wirkende Feststoff mit Oxidationseigenschaften kann z.B. ein Edelmetall wie Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ru oder Os oder ein Gemisch aus mehreren Edelmetallen enthalten.

[0014] Sowohl der Ag-haltige Feststoff als auch der katalytisch wirkende Feststoff sind vorteilhaft auf mikroporösen Trägersubstanzen (washcoat) aufgebracht, z. B. Al₂O₃, CeO₂, La-haltiges CeO₂, ZrO₂, La-haltiges

ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Mg-Al-Mischoxid, Si-Al-Mischoxid, Zeolithe oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen.

[0015] Ag-haltiger Feststoff und katalytisch wirkender Feststoff sind insbesondere auf keramischen oder metallischen Trägern aufgebracht.

[0016] Das erfindungsgemäße Element kann insbesondere in einem NO_x-Speicherkatalysator enthalten sein, wo es in Verbindung mit einem Dreivegekatalysator zur Entstickung motorischer Abgase eingesetzt wird. Dabei werden in einer besonders vorteilhaften Ausführung die Stickoxide bei lambda-Werten des stickoxidhaltigen Gases > 1 in dem Ag-haltigen Feststoff gespeichert und bei lambda-Werten des Gases ≤ 1 an dem Ag-haltigen Feststoff wieder freigesetzt. Die freigesetzten Stickoxide werden an dem katalytischen Feststoff mit Dreivegeeigenschaften zu Stickstoff umgesetzt.

[0017] Durch die Erfindung kann ein Beitrag zur Erfüllung zukünftiger Abgasgrenzwerte für Dieselmotoren sowie stöchiometrisch und magerbetriebenen Ottomotoren geleistet werden.

[0018] Die Erfindung wird anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine erste Ausführung des erfindungsgemäßen Elements zur NO_x-Speicherung;

Fig. 2 eine weitere Ausführung des erfindungsgemäßen Elements zur NO_x-Speicherung;

Fig. 3 den zeitlichen Verlauf der NO_x-Konzentration nach NO_x-Speicherkomponente für Ag/Al₂O₃ ohne erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator in Anwesenheit von Propen (Reaktionsbedingungen: T(ein) = 350°C, RG 10.000 1/h, 270 Vol-ppm NO, 1000 Vol-ppm Propen, 10 Vol-% O₂, 10 Vol-% H₂O, 10 Vol-% CO₂, Rest N₂);

Fig. 4 t₁₀-Zeiten für Ag/Al₂O₃ allein (linke Spalte) und mit Oxidationskatalysator (rechte Spalte) jeweils ohne Kohlenwasserstoff (links) und in Anwesenheit von Propen (Mitte) und Oktan (rechts), Reaktionsbedingungen: T(ein) = 350°C, RG 10.000 1/h, 270-330 Vol-ppm NO, 900 Vol-ppm Propen bzw. 700 ppm Oktan, 10 Vol-% O₂, 10 Vol-% H₂O, 10 Vol-% CO₂, Rest N₂;

Fig. 5 Beladungskapazität für Ag/Al₂O₃ allein (linke Spalte) und mit Oxidationskatalysator (rechte Spalte) jeweils ohne Kohlenwasserstoff (links) und in Anwesenheit von Propen (Mitte) und Oktan (rechts), Reaktionsbedingungen: T(ein) = 350°C, RG 10.000 1/h, 270-330 Vol-ppm NO, 900 Vol-ppm Propen bzw. 700 ppm Oktan, 10 Vol-% O₂, 10 Vol-% H₂O, 10 Vol-% CO₂, Rest N₂.

[0019] Fig. 1 zeigt eine erste Ausführung des erfindungsgemäßen Elements zur NO_x-Speicherung. Dabei sind Oxidationskatalysator und NO_x-Speicherkompo-

nente räumlich getrennt voneinander seriell im Abgasstrom angeordnet. Der Oxidationskatalysator kann z.B. ein Pt-haltiger Feststoff sein, der auf einem Zeolithmaterial als mikroporöser Trägersubstanz aufgebracht ist. Die stromabwärts angeordnete NO_x-Speicherkomponente umfaßt den Ag-haltigen Feststoff, der zum Beispiel auf einer mikroporösen Trägersubstanz aus Al₂O₃ aufgebracht ist.

[0020] Fig. 2 zeigt eine weitere Ausführung des erfindungsgemäßen Elements zur NO_x-Speicherung. Hierbei sind Oxidationskatalysator und NO_x-Speicherkomponente in übereinanderliegenden Schichten auf einem Träger, z.B. aus Keramik aufgebracht. Auch in dieser Ausführung sind der Ag-haltige Feststoff der NO_x-Speicherkomponente und der katalytisch wirkende Feststoff mit Oxidationseigenschaften auf einer mikroporösen Trägersubstanz aufgebracht.

[0021] Im folgenden werden Ergebnisse von Versuchen beschrieben, bei denen die NO-Beladungskapazität sowie die Adsorptionsdauer (Zeitdauer bis zum beginnenden Durchbruch von NO_x) der Stickoxide am Ag/Al₂O₃ jeweils in An- und Abwesenheit eines Kohlenwasserstoffs (beispielhaft: Propen und Oktan) bestimmt wurden. In weiteren Versuchen wurde der NO_x-Speicherkomponente in erfindungsgemäßer Weise ein Pt-haltiger Oxidationskatalysator (Pt/Zeolith) vorgeschaltet. Das NO_x-Speichermaterial und der Oxidationskatalysator lagen dabei beschichtet auf keramischen Wabenkörpern vor. Der Ag-Gehalt der Speicherkomponente betrug 40 ma-% (bezogen auf die Gesamtmasse [Ag+Al₂O₃]). Der Pt-Gehalt des Oxidationskatalysators betrug 7,5 ma-% (bezogen auf die Gesamtmasse [Pt+Zeolith]).

[0022] In Fig. 3 ist zunächst ein beispielhafter Verlauf der NO_x-Konzentration am Ausgang der NO_x-Speicherkomponente während des Beladungsvorganges für Ag/Al₂O₃ ohne erfindungsgemäßen Oxidationskatalysator gezeigt. In einer anfänglichen Phase, in der die Ausgangskonzentration annähernd Null beträgt, wird eine Totaladsorption der Stickoxide beobachtet. Nach ca. 3 Minuten beginnt dann am Reaktorausgang der Durchbruch der Stickoxide, der mit einem entsprechenden Anstieg der Konzentration verbunden ist. Die Zeit, nach der die NO_x-Ausgangskonzentration 10 % des Eingangswertes erreicht, wird dabei im folgenden als t₁₀-Wert bezeichnet. Für die Anwendung des NO_x-Speichermaterials als Komponente von NO_x-Speicherkatalysatoren im motorischen Abgas wird ein hoher t₁₀-Wert angestrebt. Er hängt sowohl vom Speichermaterial als auch von den vorherrschenden Reaktionsbedingungen (z.B. Raumgeschwindigkeit, NO_x-Konzentration) ab. In der dargestellten Kurve beträgt der t₁₀-Wert 4,1 Minuten. Nach dieser Zeit erreicht die NO_x-Ausgangskonzentration ca. 27 ppm (= 10 % der Eingangskonzentration von 270 ppm).

[0023] Die zweite wichtige Größe, die die Qualität des Speichermaterials kennzeichnet, ist neben dem t₁₀-Wert die NO-Beladungskapazität. Sie wird als Differenz

der zuge speisten zur austretenden NO_x-Menge ermittelt und in Gramm NO pro Liter Wabenkörpervolumen angegeben. Mit dem beschriebenen Ag/Al₂O₃-Speichermaterial wird unter den genannten Bedingungen eine NO-Beladungskapazität von 0,72 gNO pro Liter Wabenkörper erzielt.

[0024] Im folgenden werden vergleichend die t₁₀-Werte und die NO-Beladungskapazitäten für Ag/Al₂O₃ allein, d.h. ohne Oxidationskatalysator und gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem dem Ag-/Al₂O₃-Speicher ein Oxidationskatalysator (OxiKat) vorgeschaltet ist, dargestellt. Als Oxidationskatalysator wurde dabei ein Pt/Zeolith-Katalysator eingesetzt.

[0025] In Fig. 4 sind die t₁₀-Werte dargestellt. Der negative Einfluß des Kohlenwasserstoffs ist deutlich zu erkennen. Die t₁₀-Werte betragen 4,1 Minuten und 3,1 Minuten bei Verwendung von Propen (900 ppm) und Oktan (700 ppm) gegenüber 6,7 Minuten in kohlenwasserstofffreier Atmosphäre. Durch erfindungsgemäßes Vorschalten des Oxidationskatalysators kann nun im Falle des Propen die t₁₀-Phase auf 6,0 Minuten (+46%) und im Falle von Oktan auf 4,2 Minuten (+35%) erhöht werden. Auch in kohlenwasserstofffreier Atmosphäre kann die t₁₀-Phase durch Vorschalten des Oxidationskatalysators von 6,7 auf 8,5 Minuten erhöht werden. Dieses ist - wie oben beschrieben - auf die Oxidation von NO zu NO₂ am Platin, die ebenfalls eine verbesserte Speicherung bewirkt, zurückzuführen.

[0026] In Fig. 5 sind die NO-Beladungskapazitäten für beide Verfahrensvarianten und unterschiedliche Kohlenwasserstoffatmosphären dargestellt. Es ist die gleiche Tendenz feststellbar, wie sie bei den t₁₀-Werten beobachtet wird. Die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs führt zu deutlich verminderten Beladungskapazitäten. In kohlenwasserstofffreier Atmosphäre wird eine NO-Beladungskapazität von 1,06 gNO pro Liter Wabenkörper erzielt. Dagegen beträgt diese in Anwesenheit von 900 ppm Propen nur noch 0,72 g/Liter, in Anwesenheit von 700 ppm Oktan nur noch 0,42 g/Liter. Durch erfindungsgemäßes Vorschalten eines Oxidationskatalysators kann im Falle von Propen die Beladungskapazität auf 0,97 g/Liter erhöht werden (+35%). Bei Oktan als Kohlenwasserstoff wird die NO-Beladung auf 0,72 g/Liter erhöht (+71%). Das Vorschalten des Oxidationskatalysators bewirkt aus dem zuvor beschriebenen Grund auch in kohlenwasserstofffreier Atmosphäre eine Erhöhung der Beladungskapazität.

In der Beschreibung zitierte Stand der Technik

[0027]

- /1/ Shin'ichi Matsumoto, Catal. Today, 29 (1996) 43
- /2/ W. Boegner, M. Kraemer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbel, M.S. Brogan, R. J. Brisley et al., Appl. Catal., B7 (1995) Nr. 1-2, S. 153-171
- /3/ EP 0 890 389

Patentansprüche

1. Verfahren zur Speicherung von in einem Gas enthaltenen Stickoxiden, wobei die Stickoxide an einem Ag-haltigen Feststoff gespeichert werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Ag-haltigen Feststoff ein katalytisch wirkender Feststoff mit Oxidationseigenschaften vorgeschaltet wird.
2. Element zur Speicherung von in einem Gas enthaltenen Stickoxiden, mit einem Ag-haltigen Feststoff als Speichermaterial für die Stickoxide, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich ein katalytisch wirkender Feststoff mit Oxidationseigenschaften vorhanden ist.
3. Element nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der katalytisch wirkende Feststoff in Schichtform auf den Ag-haltigen Feststoff aufgebracht ist.
4. Element nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der katalytisch wirkende Feststoff als separate Komponente räumlich getrennt vom Ag-haltigen Feststoff angeordnet ist.
5. Element nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ag-haltige Feststoff elementares Ag oder Ag₂O oder Ag₂CO₃ oder AgOH oder Ag₂SO₄ oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen enthält.
6. Element nach einem der vorangehenden Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der katalytisch wirkende Feststoff mit Oxidationseigenschaften ein Edelmetall, z.B. Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ru oder Os oder ein Gemisch aus mehreren Edelmetallen enthält.
7. Element nach einem der vorangehenden Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ag-haltige Feststoff und/oder der katalytisch wirkende Feststoff jeweils auf mikroporösen Träger-substanzen aufgebracht sind, z.B. Al₂O₃, CeO₂, La-haltiges CeO₂, ZrO₂, La-haltiges ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Mg-Al-Mischoxid, Si-Al-Mischoxid, Zeolithe oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen.
8. Verwendung eines Elements nach einem der vorangehenden Ansprüche in Verbindung mit einem katalytischen Feststoff mit Dreiwegeseigenschaften zur Entstickung motorischer Abgase.
9. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stickoxide bei lambda-Werten des stickoxidhaltigen Gases > 1 in dem Ag-haltigen Feststoff gespeichert werden und bei lambda-Wer-

ten des Gases ≤ 1 an dem Ag-haltigen Feststoff freigesetzt werden und an dem katalytischen Feststoff mit Dreiweggeeigenschaften zu Stickstoff umgesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

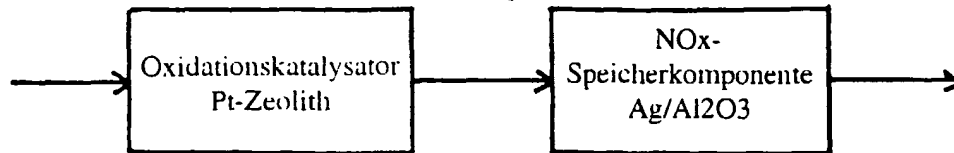


Fig. 2

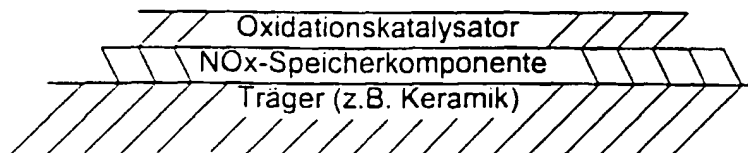


Fig. 3

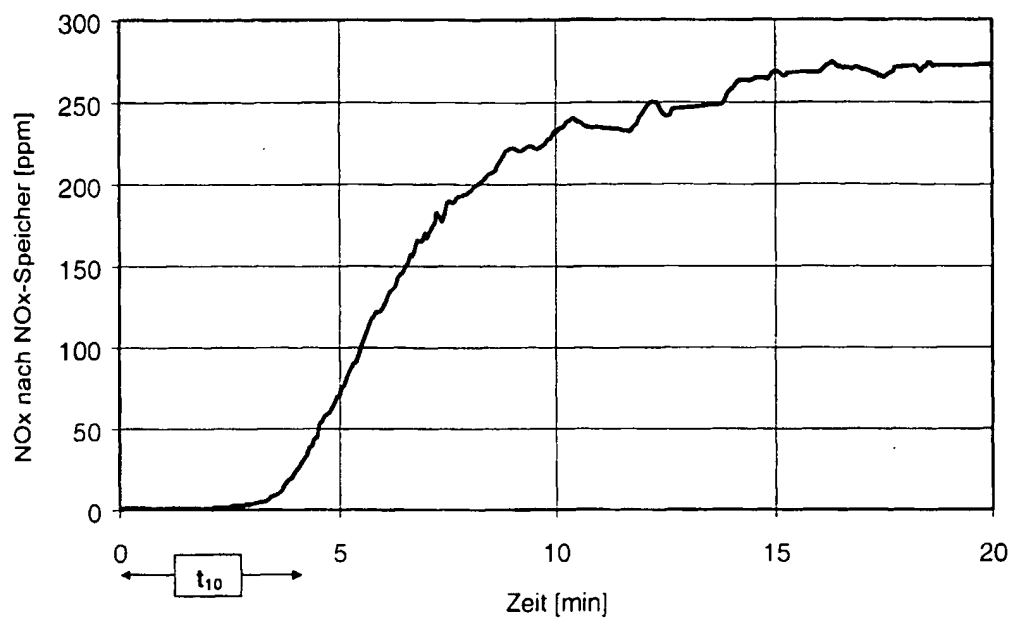


Fig. 4

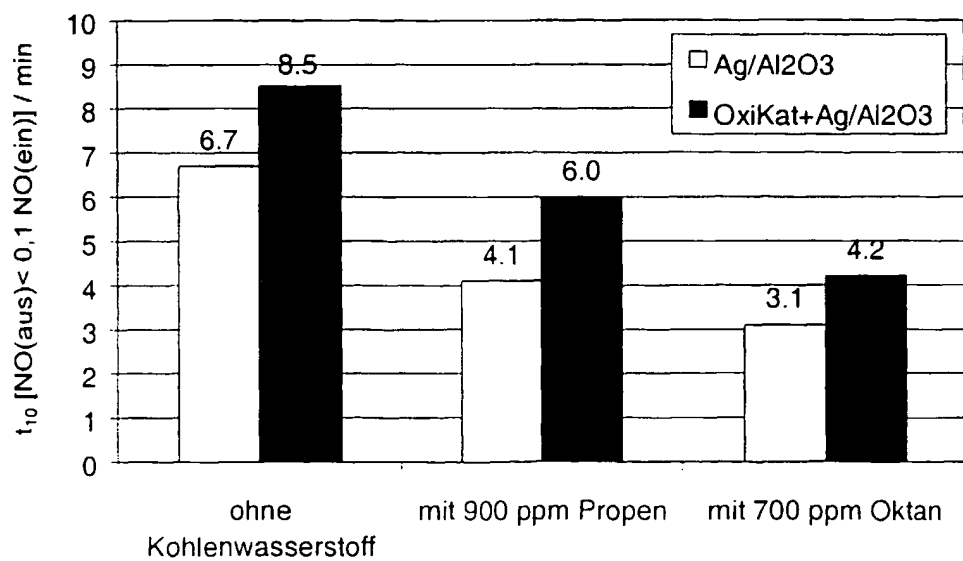
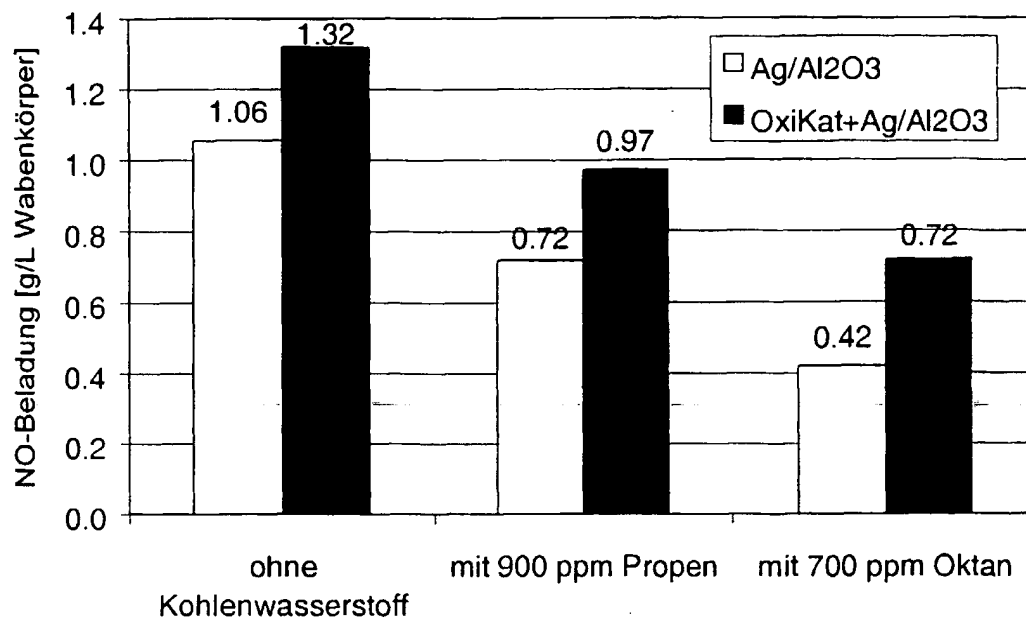


Fig. 5





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 3380

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X,D	EP 0 890 389 A (DORNIER GMBH) 13. Januar 1999 (1999-01-13) * das ganze Dokument *	1-9	B01D53/94 B01J23/50 F01N3/08
X	WO 98 56492 A (BASF AG ;FETZER THOMAS (DE); DAIMLER BENZ AG (DE); HARTWEG MARTIN) 17. Dezember 1998 (1998-12-17) * Ansprüche 1,24-27; Beispiel 8 *	1-9	
A	EP 0 778 072 A (FORD WERKE AG ;FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 11. Juni 1997 (1997-06-11) * Spalte 3, Zeile 28 - Spalte 4, Zeile 51; Ansprüche 1-9; Abbildung 2 *	1-9	
A	EP 0 664 147 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 26. Juli 1995 (1995-07-26) * Seite 3, Zeile 21 - Zeile 28; Anspruch 1; Abbildungen 1-3 *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B01D B01J F01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 30. Mai 2000	Prüfer Eijkenboom, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.92 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 3380

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0890389	A	13-01-1999	DE	19825207 A	14-01-1999
WO 9856492	A	17-12-1998	DE	19724545 A	24-12-1998
			EP	0989903 A	05-04-2000
EP 0778072	A	11-06-1997	US	5727385 A	17-03-1998
			JP	9155200 A	17-06-1997
EP 0664147	A	26-07-1995	JP	7155601 A	20-06-1995
			DE	69503527 D	27-08-1998
			DE	69503527 T	29-04-1999
			US	5849254 A	15-12-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82